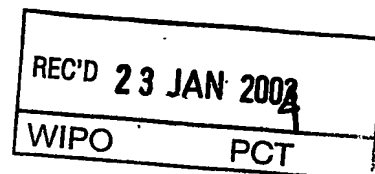


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



*EP03/14122*



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 58 663.2  
**Anmeldetag:** 13. Dezember 2002  
**Anmelder/Inhaber:** Ticona GmbH, Kelsterbach/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Trioxan  
**IPC:** C 07 D 323/06

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. November 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

*[Signature]*  
Steck

**Beschreibung**

Verfahren zur Herstellung von Trioxan

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Trioxan (im folgenden Trioxan genannt) aus wässrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart von Säure als Katalysator mit hoher Selektivität und geringem Energieaufwand.

- 10 Die Herstellung von Trioxan aus wässrigen Formaldehydlösungen ist seit langem bekannt (vgl. z.B. US 3 483 214). Nach dem Stand der Technik wird Trioxan aus konzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren gebildet. Durch Destillation der Reaktionsmischung wird eine trioxanreiche Gasphase gewonnen. Durch weitere, bekannte Trennverfahren läßt sich daraus reines Trioxan herstellen.

15

Die DOS 1 543 390 beschreibt ein Verfahren, bei dem der aus dem Reaktor austretende trioxanhaltige Dampf in einer Kolonne einem weitgehend ausreagierten Reaktionsgemisch entgegengeführt wird. Besonders vorteilhaft wird das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor dem trioxanhaltigen Dampf entgegengeführt. Als Ausgangsmaterial wird Formaldehyd als

20 konzentrierte wässrige Lösung dem Reaktor zugeführt.

Die genannten Verfahren sind jedoch in folgenden Punkten verbesserungswürdig:

1. Bildung von Nebenprodukten im Reaktor
2. Energieaufwand beim Destillieren der Reaktionsmischung
- 25 3. Korrosion im Reaktor bzw. in der Kolonne durch den Katalysator

Aufgabe der Erfindung war es, das Verfahren zur Herstellung von Trioxan bezüglich der genannten Punkte 1. – 3. zu verbessern.

- 30 Die Lösung der Aufgabe sei anhand Abb. 1 erläutert:

Die Reaktionsmischung aus wässriger Formaldehydlösung und Katalysator befindet sich in der Reaktionskolonne A und füllt deren hold-up-Volumen aus. Aus dem Sumpfstrom der Kolonne A wird mittels des Umlaufverdampfers B ein Dampfgemisch erzeugt, mit dem die Reaktionskolonne A von unten beaufschlagt wird. Ein Teil des Sumpfstromes wird mit

frischer Formaldehydlösung 1 gemischt und mit Hilfe der Pumpe C über den Rohrreaktor D als Rücklaufstrom dem oberen Teil der Reaktionskolonne A zugeführt. Der trioxanhaltige Synthesedampf 2 wird gasförmig als Kopfprodukt der Kolonne abgezogen.

- 5 Wie aus Abb.1 ersichtlich und im weiteren Text ausführlich beschrieben, wird dem Rohrreaktor ein Gemisch zugeführt, das im wesentlichen aus frischer, aufkonzentrierter Formaldehyd-Lösung besteht. Dadurch lassen sich bei niedriger Katalysatorkonzentration eine hohe Trioxankonzentration und eine hohe Raum-Zeitausbeute erreichen. Durch die Verwendung einer geringen Katalysatorkonzentration wird die korrosive Wirkung des
- 10 Katalysators verringert; durch die hohe Trioxankonzentration wird die Trioxankonzentration im Synthesedampf erhöht und damit der Energieverbrauch verringert und schließlich wird durch die hohe Raum-Zeitausbeute bei niedriger Katalysatorkonzentration die Bildung von Nebenprodukten zurückgedrängt.
- 
- 15 Als Reaktionskolonne eignen sich alle bekannten Konstruktionen. Sie müssen jedoch aus einem Material gefertigt sein, das den sauren Reaktionsbedingungen widersteht. Geeignete Materialien sind z.B. Nickelbasislegierungen, Tantal oder Zirkonium. Auch kunststoffbeschichtete Kolonnen sind grundsätzlich geeignet.
- 20 Die Reaktionskolonne ist ferner durch ihr hold-up-Volumen  $V_K$  charakterisiert. Bevorzugt werden Konstruktionen mit besonders hohem hold-up-Volumen, da das Volumen  $V_K$  einen wesentlichen Teil des gesamten Reaktionsvolumens darstellt. Geeignet sind daher Kolonnen mit Glockenböden oder mit Siebböden mit hohen Wehren.
- 25 Als Rohrreaktor eignen sich Gefäße, einfache Rohre oder Rohrbündel. Um ein einheitliches Verweilzeitspektrum zu erzielen, können in dem Rohrreaktor statische Mischer oder als Mischer wirkende Verschlaufungen eingebaut sein.

- Es hat sich als herausgestellt, daß die in Abb. 1 gezeigte Anlage besonders vorteilhaft
- 30 betrieben werden kann, wenn folgende Parameter eingehalten werden:  
Sei  $V_{FF}$  das pro Zeiteinheit dem Rohrreaktor zugeführte Volumen an frischer Formaldehydlösung und  $V_{SV}$  das pro Zeiteinheit dem Rohrreaktor zugeführte Kolonnensumpfvolumen, so liegt das Verhältnis  $V_{FF} / V_{SV}$  erfindungsgemäß zwischen 0.5 und 20, bevorzugt zwischen 1 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 2 und 5.

Der Umlaufverdampfer beinhaltet mit dem Sumpf der Kolonne ein bestimmtes Volumen, das Kolonnensumpfvolumen  $V_{US}$ . Es hat sich herausgestellt, daß das erfindungsgemäße Verfahren dann besonders gute Ergebnisse liefert, wenn das Volumen  $V_{US}$  kleiner ist als das hold-up-Volumen der Reaktionskolonne. Sei  $V_K$  das Reaktionsvolumen in der Kolonne, so liegt das Verhältnis  $V_K / V_{US}$  erfindungsgemäß zwischen 1 und 10 und bevorzugt zwischen 2 und 5.

Die im Umlaufverdampfer erzeugte Dampfmenge richtet sich nach dem Eingangsstrom an wässriger Formaldehydlösung. Erfahrungsgemäß müssen pro kg einlaufender Formaldehydlösung etwa 0.7 bis 0.9 kg Dampf erzeugt werden. Der formaldehydhaltige Dampf, mit der die Kolonne im unteren Teil beaufschlagt wird, kann aber auch ganz oder teilweise von separaten Quellen, zum Beispiel aus anderen Anlageteilen, stammen. In diesem Fall kann die im Umlaufverdampfer erzeugte Dampfmenge entsprechend reduziert werden. Solche separaten dampfförmigen Formaldehyd-Quellen stehen im Aufarbeitungsteil einer technischen Trioxan-Anlage häufig zur Verfügung. Durch diese Formaldehyd-Dampf-Direktnutzung werden teure Kondensatoren eingespart, die Gesamtleistung der Anlage erhöht und die Prozeßkomplexität verringert. Diese vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Die Konzentration an Formaldehyd im Gemisch 3 liegt zwischen 35 Gew.% und 100 Gew.%, bevorzugt zwischen 45 Gew.% und 75 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 55 Gew.% und 65 Gew.%.

Die aus dem Rohrreaktor austretende Reaktionsmischung soll weitgehend ausreagiert sein, d.h. die Trioxankonzentration soll praktisch den Gleichgewichtswert erreicht haben. Das Volumen des Rohrreaktors wird so bemessen, daß die mittlere Verweilzeit im Rohrreaktor zur Gleichgewichtseinstellung ausreicht. Die dafür erforderliche mittlere Verweilzeit im Rohrreaktor hängt im wesentlichen von der Temperatur und der Katalysatorkonzentration, in etwas geringerem Ausmaß auch von der Formaldehydkonzentration ab. Erfahrungsgemäß liegt die mittlere Verweilzeit zwischen 1 min und 20 min, bevorzugt zwischen 2 min und 10 min. Die Temperatur am Ausgang des Rohrreaktors sollte etwa der Temperatur des obersten Bodens der Reaktionskolonne entsprechen.

Aus dem Sumpf der Reaktionskolonne wird zweckmäßigerweise ein kleiner Seitenstrom kontinuierlich oder absatzweise entnommen, um nichtflüchtige Verunreinigungen des Eingangsstromes sowie nichtflüchtige Nebenprodukte aus dem System zu entfernen. Erfahrungsgemäß ist es ausreichend, wenn dieser Seitenstrom etwa 0.1% bis 1% des Eingangsstromes beträgt.

Die Konzentration der als Ausgangslösung verwendeten Formaldehydlösung liegt zwischen 50 Gew.% und 85 Gew.%, bevorzugt zwischen 60 Gew.% und 80 Gew.%. Die Temperatur der Lösung beträgt zwischen 60 °C und 150 °C, bevorzugt zwischen 70 und 130 °C. Bei Temperaturen über 100 °C muß die Lösung unter Überdruck gehalten werden, um ein Bilden von Dampfblasen zu verhindern.

Als Katalysatoren eignen sich starke Säuren, die gelöst oder ungelöst im Reaktionsgemisch vorliegen. Beispiele sind Schwefelsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder stark saure Ionenaustauscher. Auch saure Zeolithe oder Heteropolysäuren können verwendet werden. Die Konzentration an Katalysator liegt zwischen 0.2 und 10 Gew.%, bevorzugt zwischen 0.4 Gew.% und 1.9 Gew.%. Unter den löslichen Katalysatoren wird Schwefelsäure bevorzugt. Als ungelöste Katalysatoren werden handelsübliche, stark saure Ionenaustauscher bevorzugt. Sie können in der Reaktionsmischung suspendiert vorliegen oder in Form von Packungen eingesetzt werden.

Die Konzentration an Katalysator richtet sich nach der Konzentration der eingesetzten Formaldehydlösungen. Bei niedrigen Formaldehydkonzentrationen werden höhere Konzentrationen an Katalysator verwendet und umgekehrt. Wird Schwefelsäure als Katalysator verwendet, so liegt beispielsweise bei einer Formaldehydkonzentration von 60% die Schwefelsäurekonzentration bei 5 – 10 Gew.%, bei einer Formaldehydkonzentration von 80% liegt dagegen die Schwefelsäurekonzentration bei 0.2 – 4 Gew.%.

Die (mittlere) Temperatur in der Reaktionskolonne hängt ebenfalls von der Konzentration der eingesetzten Formaldehydlösung ab. Mit steigender Formaldehydkonzentration steigt auch die Kolonnentemperatur. Sie liegt typischerweise zwischen 95 °C und 140 °C, bevorzugt zwischen 100 °C und 125 °C. Bei Temperaturen über 100°C wird die Kolonne

unter Überdruck betrieben. Der Überdruck richtet sich nach der Formaldehydkonzentration und der Temperatur. Er liegt typischerweise im Bereich von etwa 0.1 bar bis 4 bar.

Der die Reaktionskolonne verlassende Synthesedampf enthält neben Trioxan auch noch Formaldehyd, Wasser und leichtflüchtige Nebenprodukte. Ausschlaggebend für den spezifischen Energieverbrauch ist die Trioxankonzentration im Synthesedampf. Beim Einsatz von 80 Gew.-%igen Formaldehydlösungen können Trioxankonzentrationen von bis zu 28 Gew.-% erreicht werden.

10

#### Beispiele:

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

#### 15 Beispiel 1:

Herstellung von Trioxan im Rohrreaktor:

Eine 79%ige wässrige Formaldehydlösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure im Massenverhältnis von 100 : 1 gemischt und bei einer Temperatur von 120 °C in einen Rohrreaktor gegeben. Der Rohrreaktor besitzt in der Mitte und am Ende Vorrichtungen zur Probenahme. Die mittlere Verweilzeit wurde aus dem Volumen des Rohrreaktors und der Durchflußmenge gemäß folgender Formel berechnet:

25  $t = V_{RR} / V_p$

Es bedeuten:

t: mittlere Verweilzeit in Minuten

30  $V_{RR}$  : Volumen des Rohrreaktors vom Anfang bis zur Probenahmestelle in Liter

$V_p$  : Volumenstrom durch den Rohrreaktor in Liter / min.

Die genommenen Proben wurden mit verdünnter Lauge sofort neutralisiert, um eine nachträgliche Veränderung der Trioxankonzentration auszuschließen. Folgende

Abhängigkeit der Trioxankonzentration von der Verweilzeit im Rohrreaktor wurde gemessen:

5	Verweilzeit in Minuten :	2	4
	Trioxankonzentration in Gew%:	3.2	5.4

Bei einer Dichte der Reaktionslösung von 1.2 kg/Liter errechnet sich daraus eine Raum-Zeit-Ausbeute an Trioxan im Rohrreaktor von 770 kg/m<sup>3</sup>/h bzw. von 650 kg/m<sup>3</sup>/h.

10

#### Beispiel 2:

- 15 Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch betrug die Konzentration an Schwefelsäure nur 0.5 Gew.%. Folgende Werte wurden gemessen:

	Verweilzeit in Minuten :	3	6
	Trioxankonzentration in Gew%:	3.1	5.2

20

Bei einer Dichte der Reaktionslösung von 1.2 kg/Liter errechnet sich daraus eine Raum-Zeit-Ausbeute an Trioxan im Rohrreaktor von 670 kg/m<sup>3</sup>/h bzw. von 540 kg/m<sup>3</sup>/h.

25

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wässrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren in einer Reaktionskolonne mit Umlaufverdampfer, dadurch gekennzeichnet, daß die als Ausgangslösung verwendete Formaldehydlösung mit einem Seitenstrom aus dem Sumpf der Reaktionskolonne gemischt und über einen Rohrreaktor dem oberen Teil der Reaktionskolonne zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von pro Zeiteinheit dem Rohrreaktor zugeführte Volumen an frischer Formaldehydlösung und dem pro Zeiteinheit dem Rohrreaktor zugeführte Volumen aus dem Sumpf der Reaktionskolonne zwischen 0.5 und 20, bevorzugt zwischen 1 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 2 und 5 liegt.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen der Reaktionskolonne größer ist als das Kolonnensumpfvolumen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit im Rohrreaktor zwischen 1 min und 20 min, bevorzugt zwischen 2 min und 10 min. beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wässrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren in einer Reaktionskolonne mit Umlaufverdampfer, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an saurem Katalysator unter 2 Gew.% liegt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Reaktionskolonne über Atmosphärendruck und bevorzugt bei 1,5 bis 2,5 bar<sub>abs</sub> liegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der formaldehydhaltige Dampf, mit der die Kolonne im unteren Teil beaufschlagt wird, ganz oder teilweise aus separaten Quellen stammt.



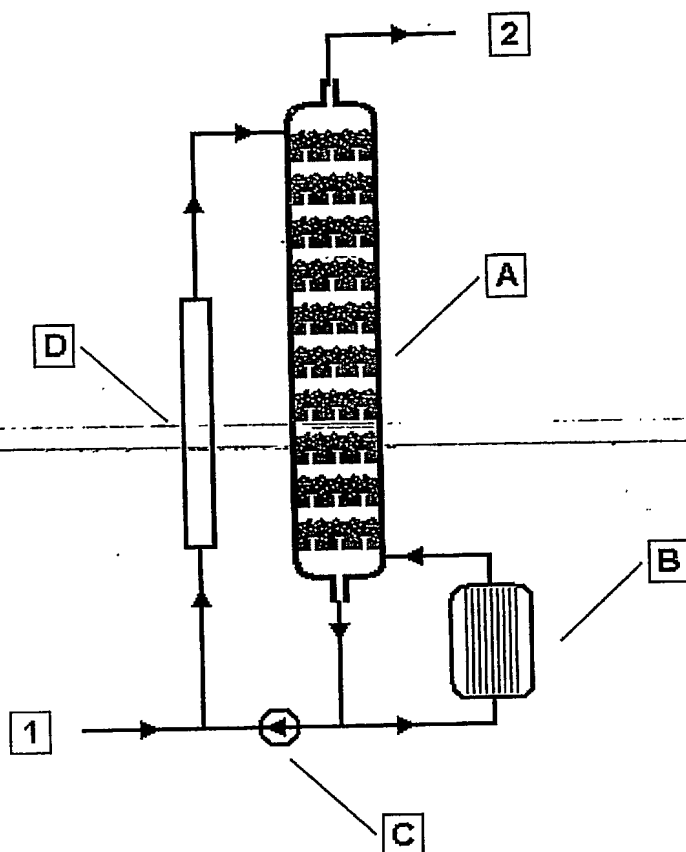
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator stark saure Ionenaustauscher verwendet werden.

## Zusammenfassung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus wässrigen Formaldehydlösungen in Gegenwart saurer Katalysatoren. Die Reaktion des
- 5 Formaldehyds zu Trioxan findet statt in einer Reaktionskolonne mit Umlaufverdampfer, wobei die als Ausgangslösung verwendete Formaldehydlösung mit einem Seitenstrom aus dem Sumpf der Reaktionskolonne gemischt und über einen Rohrreaktor dem oberen Teil der Reaktionskolonne zugeführt wird. Das Verfahren zeichnet sich aus durch niedrigen Energiebedarf und geringe Nebenproduktbildung.
-

## Abbildungen

Abb. 1:



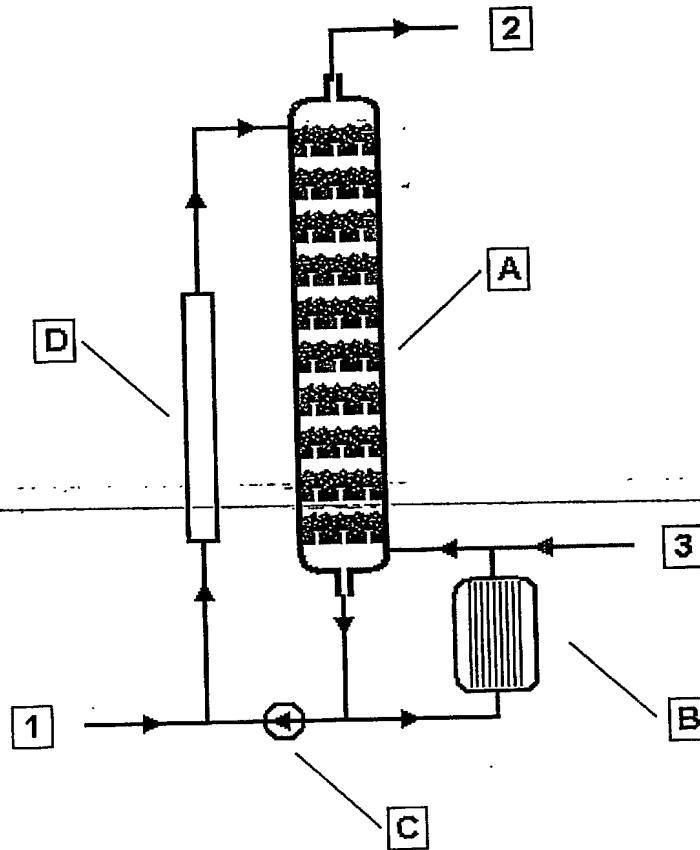
10

Es bedeuten:

- 15
- A: Reaktionskolonne
  - B: Umlaufverdampfer
  - C: Pumpe
  - D: Rohrreaktor

- 1: Formaldehydlösung
- 2: Synthesedampf

Abb. 2:



Es bedeuten:

A: Reaktionskolonne  
 B: Umlaufverdampfer  
 C: Pumpe  
 D: Rohrreaktor

1: Formaldehydlösung  
 2: Synthesedampf  
 3: Formaldehyd / Wasser - Dampfgemisch